

日 本 国 特 許 庁 10. 3. 2005  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 3 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 0 6 1 6 1  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

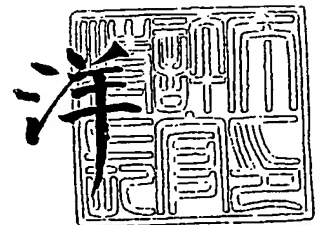
J P 2 0 0 4 - 1 0 6 1 6 1

出 願 人 株式会社日立国際電気  
Applicant(s):

2 0 0 5 年 4 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** 20310339  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** H01L 21/31  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式会社日立国際電気  
 内  
**【氏名】** 北山 加奈子  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式会社日立国際電気  
 内  
**【氏名】** 堀井 貞義  
**【特許出願人】**  
**【識別番号】** 000001122  
**【氏名又は名称】** 株式会社日立国際電気  
**【代理人】**  
**【識別番号】** 110000039  
**【氏名又は名称】** 特許業務法人 アイ・ピー・エス  
**【代表者】** 早川 明  
**【電話番号】** 045-441-3850  
**【手数料の表示】**  
**【予納台帳番号】** 132839  
**【納付金額】** 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
**【物件名】** 特許請求の範囲 1  
**【物件名】** 明細書 1  
**【物件名】** 図面 1  
**【物件名】** 要約書 1  
**【包括委任状番号】** 0204827

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

処理室内部に基板に対して成膜する膜とは異なるプリコート膜をプリコートする工程と

、

前記プリコート後の前記処理室内で基板に対して成膜を行う工程と、

前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、

前記クリーニング工程では、前記反応物質を、前記成膜工程で前記処理室内に付着した膜と実質的に反応させることなく、前記プリコート膜と反応させて、前記処理室内に付着した膜を前記プリコート膜ごと除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

**【請求項 2】**

処理室内部に基板に対して成膜する膜とは異なるプリコート膜をプリコートする工程と

、

前記プリコート後の処理室内で基板に対して成膜を行う工程と、

前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、

前記クリーニング工程では、前記成膜工程で前記処理室内に付着した膜のエッチングレートよりも、前記プリコート膜のエッチングレートの方が高くなるようにして、前記処理室内に付着した膜を前記プリコート膜ごと除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

**【請求項 3】**

基板処理室内に High-k 膜以外の材料からなるプリコート膜をプリコートする工程と、

前記プリコートした処理室内で基板に対して High-k 膜の成膜を行う工程と、

前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、

前記クリーニング工程では、クリーニング温度を、前記反応物質が前記処理室内に付着した High-k 膜とは実質的に反応せず、前記プリコート膜と反応する程度の温度とすることにより、前記処理室内に付着した High-k 膜を前記プリコート膜ごと除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

**【請求項 4】**

基板処理室内に High-k 膜以外の材料からなるプリコート膜をプリコートする工程と、

前記プリコートした処理室内で基板に対して High-k 膜の成膜を行う工程と、

前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、

前記クリーニング工程では、クリーニング温度を 100°C 以上 400°C 以下の範囲内の温度とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】半導体装置の製造方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置を製造する方法に関する。

## 【背景技術】

【0002】

半導体装置の製造にあたっては、処理室内に付着した膜を除去するクリーニング工程がある。このクリーニング工程において、付着した膜と反応するガスを用いてセルフクリーニングさせ、装置のダウンタイムを低減し、稼働率を向上させることは公知である。また、クリーニング後、 $\text{SiO}_2$  膜や  $\text{SiF}_4$  膜をプリコートし、その後  $\text{SiO}_2$  膜や  $\text{SiF}_4$  膜を成膜する方法（特許文献1「従来の技術」の欄参照）や、クリーニング後、 $\text{CF}$  膜や  $\alpha\text{-C}$  膜をプリコートし、その後  $\text{CF}$  膜を成膜する方法（特許文献1「発明の実施の形態」の欄参照）も知られている。

【0003】

【特許文献1】特開平10-144667号公報

## 【発明の開示】

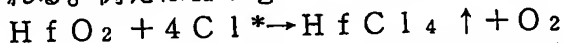
## 【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来においては、 $\text{High-k}$  膜のセルフクリーニング法は確立されていない。ここで、 $\text{High-k}$  膜とは、高誘電率絶縁膜のことであり、 $\text{SiO}_2$  よりも高い誘電率を持ち、誘電率が10～100程度のもので、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等が含まれる。

【0005】

$\text{High-k}$  膜が処理室内に付着した場合のクリーニング方法として、処理室内に  $\text{ClF}_3$  ガスを導入し、 $\text{High-k}$  膜と反応させ、熱分解によりエッチングする方法が考えられる。例えば  $\text{High-k}$  膜が  $\text{HfO}_2$  の場合の化学反応式は次の通りである。



ここで、 $*$ はプラズマにより活性化された活性種であることを示す。

【0006】

しかしながら、このような方法においては、 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$  程度の高温でないとエッチングできず、処理室内部を構成する材料（例えば  $\text{Al}$ ）に損傷を与えたり、これを溶かしてしまうため、実際にはクリーニングが困難であった。

【0007】

本発明の第1の目的は、処理室内の温度を低く抑えつつ、セルフクリーニングができる半導体装置の製造方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、処理室内に付着した  $\text{High-k}$  膜を効果的に除去することができる半導体装置の製造方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するため、本発明の第1の特徴とするところは、処理室内部に基板に対して成膜する膜とは異なるプリコート膜をプリコートする工程と、前記プリコート後の前記処理室内で基板に対して成膜を行う工程と、前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、前記クリーニング工程では、前記反応物質を、前記成膜工程で前記処理室内に付着した膜と実質的に反応させることなく、前記プリコート膜と反応させて、前記処理室内に付着した膜を前記プリコート膜ごと除去する半導体装置の製造方法にある。

【0009】

好ましくは、成膜工程では、 $\text{High-k}$  膜の成膜を行う。また、好ましくは、 $\text{High-k}$  膜は、 $\text{Hf}$  を含む膜である。また、好ましくは、 $\text{Hf}$  を含む膜は、 $\text{HfO}_2$  又は  $\text{Hf}$

f シリケート膜である。また、好ましくは、プリコート膜は、Siを含む膜である。また、好ましくは、Siを含む膜は、SiO<sub>2</sub>、Si又はSiCからなる群から選択される少なくとも1種類の膜である。また、好ましくは、クリーニング工程で用いる反応物質は、F又はClを含む。また、好ましくは、クリーニング工程で用いる反応物質は、F又はClを含むガスをプラズマにより活性化させて得た活性種、あるいはF又はClを含むガスとArとの混合ガスをプラズマにより活性化させて得た活性種である。また、好ましくは、クリーニング工程で用いる反応物質は、活性化されたF又はClである。また、好ましくは、クリーニング工程では、クリーニング温度を100°C以上400°C以下の範囲内の温度とする。

#### 【0010】

本発明の第2の特徴とするところは、処理室内部に基板に対して成膜する膜とは異なるプリコート膜をプリコートする工程と、前記プリコート後の処理室内で基板に対して成膜を行う工程と、前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、前記クリーニング工程では、前記成膜工程で前記処理室内に付着した膜のエッチングレートよりも、前記プリコート膜のエッチングレートの方が高くなるようにして、前記処理室内に付着した膜を前記プリコート膜ごと除去することを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

好ましくは、プリコート膜のエッチングレートは、成膜工程で処理室内に付着した膜のエッチングレートの数倍以上である。

#### 【0011】

本発明の第3の特徴とするところは、基板処理室内にHigh-k膜以外の材料からなるプリコート膜をプリコートする工程と、前記プリコートした処理室内で基板に対してHigh-k膜の成膜を行う工程と、前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、前記クリーニング工程では、クリーニング温度を、前記反応物質が前記処理室内に付着したHigh-k膜とは実質的に反応せず、前記プリコート膜と反応する程度の温度とすることにより、前記処理室内に付着したHigh-k膜を前記プリコート膜ごと除去する半導体装置の製造方法にある。

#### 【0012】

本発明の第4の特徴とするところは、基板処理室内にHigh-k膜以外の材料からなるプリコート膜をプリコートする工程と、前記プリコートした処理室内で基板に対してHigh-k膜の成膜を行う工程と、前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、前記クリーニング工程では、クリーニング温度を100°C以上400°C以下の範囲内の温度とすることを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

さらに好ましくは、クリーニング温度を100°C以上200°C以下の範囲内の温度とする。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0013】

次に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

##### 【0014】

第1の実施形態:

図1は第1の実施形態に用いた基板処理装置である枚葉式CVD装置の一例を示す概略図である。

処理室1は、内部にヒータユニット18を有するコールドウォールタイプのもので、ヒータユニット18の上部にサセプタ2が設けられている。サセプタ2上に処理対象である基板が載置される。このサセプタ2の上方には多数の孔8を有するシャワーヘッド6が設けられている。このシャワーヘッド6には、成膜ガスを供給する原料供給管5と、クリーニングガスを供給するクリーニングガス供給管13aと、プリコートガスを供給するプリコートガス供給管15と、酸素ガスを供給する酸素ガス供給管17とが接続されており、成膜ガス、クリーニングガス、プリコートガス又は酸素ガスをシャワーヘッド6からシャ

ワー状に処理室1内へ噴出させることができるようになっている。クリーニングガス供給管13aにはリモートプラズマユニット11が接続され、このリモートプラズマユニット11により活性化されたArとF又はArとClとが処理室1に供給される。また、処理室1の下部中央には排気口7aが接続されている。

なお、処理室1の内壁はAl、サセプタ2はSiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はAlN、シャワーヘッド6はAl、ヒータユニット18はSUS（ステンレス鋼）又はAlNから構成されている。

#### 【0015】

次に上記基板処置装置を用いて半導体装置を製造する方法について、図1乃至図4を参照しながら説明する。

図2は、半導体装置を製造するためのフローチャートである。まず、ステップS10において、未だ成膜が行われていない図1に示す状態の処理室1の内部に、プリコートガス供給管15からSiH<sub>4</sub>又はSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を、酸素ガス供給管17からO<sub>2</sub>ガスを導入し、処理室1の内部に薄くSiO<sub>2</sub>又はSi膜をプリコートしておく。

プリコート条件としては、温度は500～600°C、圧力は100～1000Pa、SiH<sub>4</sub>又はSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>のガス流量は0.1～10SLM、O<sub>2</sub>のガス流量は0.1～10SLMとし、SiO<sub>2</sub>又はSi膜の膜厚は500～1000Åとするのが好ましい。

#### 【0016】

図3(a)はプリコート後の処理室1内部の状態を示す。処理室1の内壁、サセプタ2、シャワーヘッド6及びヒータユニット18等に均一にプリコート膜30が形成されている。

#### 【0017】

次のステップS12においては、処理室1内に基板を搬入してサセプタ2上に基板を載置し、原料供給管5から原料ガスを導入し、基板上にHigh-k膜の成膜を行う。原料ガスとしては、例えば有機液体原料であるHf[OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>（以下、Hf-(MMP)<sub>4</sub>と略す、但し、MMP:1メトキシ-2-メチル-2-プロポキシ）（ハフニウムを含む有機金属原料）を気化させたガスを用い、例えばHfO<sub>2</sub>膜又はHfシリケート膜を成膜する。

High-k膜の成膜条件としては、温度は300～500°C、圧力は50～200Pa、Hf-(MMP)<sub>4</sub>のガス流量は0.01～0.5sccm、HfO<sub>2</sub>膜又はHfシリケート膜は2～5nmとするのが好ましい。基板上にHigh-k膜を成膜後、基板を処理室1より搬出する。

#### 【0018】

図3(b)はHigh-k膜を成膜し、基板を搬出した後の処理室1内部の状態を示す。処理室1の内壁、サセプタ2、シャワーヘッド6及びヒータユニット18等に形成されたプリコート膜30上にHigh-k膜31が均一に形成されている。

なお、High-k膜とは、高誘電率絶縁膜のことであり、SiO<sub>2</sub>よりも高い誘電率を持ち、誘電率が10～100程度のもので、HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が含まれ、原料にはそれぞれの金属元素を含む有機金属原料を用いることにより成膜させることができる。

#### 【0019】

次のステップS13においては、処理室1内に堆積した膜厚が限度膜厚（約50～1000nm）、すなわち、パーティクルを発生させる程度の膜厚に達したか否かを判定する。このステップS13において、処理室1内に堆積した膜厚が限度膜厚に達したと判定された場合は、次のセルフクリーニングステップS14に移行する。処理室1内に堆積した膜厚が限度膜厚に達していないと判定された場合は、ステップS12に戻り、新たな基板に対してHigh-k膜の成膜を行い、処理室1内に堆積した膜厚が限度膜厚に達するまで基板へのHigh-k膜の成膜を繰り返す。

#### 【0020】

次のステップS14においては、セルフクリーニングを行う。セルフクリーニングを行

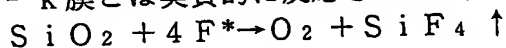
うときには、クリーニングガスとして、F又はClを含むもので、 $ClF_3$ 又は $NF_3$ ガスを、Arガス（プラズマ揮発用ガス）と一緒にクリーニングガス供給管13aから導入し、リモートプラズマユニット11でプラズマにより活性化させてF\*又はCl\*を発生させて（F\*又はCl\*、\*は励起状態のものを表す）、処理室1の内部に導入する。

クリーニング条件としては、温度は $100\sim400^{\circ}C$ 、好ましくは $100\sim200^{\circ}C$ 、圧力は $50\sim200Pa$ 、 $ClF_3$ 又は $NF_3$ のガス流量は $0.5\sim2SLM$ 、Arのガス流量は $0.5\sim2SLM$ とし、リモートプラズマは、5kWで行うことが好ましい。

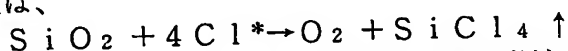
#### 【0021】

図4に示すように、リモートプラズマユニット11で活性化されたF\*又はCl\*は、High-k膜31を通過し、 $SiO_2$ 又はSiからなるプリコート膜30と反応し、バラバラに剥がれるため、その上部にあるHigh-k膜をも一緒に取り除くことができる。

即ち、リモートプラズマで発生したF\*又はCl\*は、High-k膜を通過し（High-k膜とは実質的に反応させない）、プリコート膜30の界面では、



又は、



の反応により、 $SiO_2$ 又はSi膜が崩壊する。

また、ここで、F\*又はCl\*による $SiO_2$ 又はSi膜のエッチングレートは $1\sim10nm/分$ であるのに対し、F\*又はCl\*によるHigh-k膜のエッチングレートは $0.5nm/分$ 以下であり、 $SiO_2$ 又はSi膜が集中的にエッチングされるものである。

リモートプラズマでは、高温を必要とせず、 $100^{\circ}C$ 以上であればよいため、処理室1の内部への影響も少ない。

#### 【0022】

次のステップS16においては、ガス供給管15又は17より導入した不活性ガスである $N_2$ ガスでパージを行い、処理室1内部に生成されたプリコート膜粒子やHigh-k膜粒子を排出する。

そして、次のステップS18において、次工程があるか否かを判定し、次工程がある場合はステップS10へ戻り、次工程がない場合は処理を終了する。

#### 【0023】

第2の実施形態：

図5は、第2の実施形態に用いた基板処理装置である枚葉式CVD装置の一例を示す概略図である。

この第2の実施形態は、MOCVDと膜の改質処理を繰り返す成膜法によりアモルファス状態の $HfO_2$ 膜を形成する場合に本発明を適用したものである。

図に示すように、処理室1内に、上部開口がサセプタ2によって覆われた中空のヒータユニット18が設けられる。ヒータユニット18の内部にはヒータ3が設けられ、ヒータ3によってサセプタ2上に載置される基板4を加熱するようになっている。サセプタ2上に載置される基板4は、例えば半導体シリコンウエハ、ガラス基板等である。

#### 【0024】

処理室1外に基板回転ユニット12が設けられ、基板回転ユニット12によって処理室1内のヒータユニット18を回転して、サセプタ2上の基板4を回転できるようになっている。基板4を回転させるのは、後述する成膜工程、改質工程における基板への処理を基板面内において素早く均一に行うためである。

#### 【0025】

また、処理室1内のサセプタ2の上方に多数の孔8を有するシャワーヘッド6が設けられる。このシャワーヘッド6には、プリコートガスを供給するプリコートガス供給管15と、成膜ガスを供給する原料供給管5と、改質ガスを活性化させて得るラジカルやクリーニングガスを活性化させて得るラジカルを供給するラジカル供給管13とが共通に接続されて、プリコートガス、成膜ガス又はラジカルをシャワーヘッド6からシャワー状に処理

室 1 内へ噴出できるようになっている。ここで、シャワーヘッド 6 は、プリコート工程で処理室 1 内に供給するプリコートガスと、成膜工程で基板 4 に供給する成膜ガスと、改質工程で基板 4 に供給する改質ガスを活性化させて得るラジカルやクリーニング工程で処理室 1 内に供給するクリーニングガスを活性化させて得るラジカルとをそれぞれ供給する同一の供給口を構成する。

#### 【0026】

処理室 1 外に、プリコートガスの供給源であるプリコートガス供給ユニット 32 と、プリコートガスの供給量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ 33 と、バルブ 34 とが設けられる。プリコートガス供給管 15 には、プリコートガス供給ユニット 32、マスフローコントローラ 33 及びバルブ 34 が接続され、処理室 1 内をプリコートする工程で、バルブ 34 を開くことにより処理室 1 内にプリコートガスを供給するようになっている。プリコートガスは、前述した第 1 の実施形態と同様に、 $\text{SiH}_4$  又は  $\text{Si}_2\text{H}_6$  である。

#### 【0027】

また、処理室 1 外に、成膜原料としての有機液体原料を供給する成膜原料供給ユニット 9 と、成膜原料の液体供給流量を制御する流量制御手段としての液体流量制御装置 28 と、成膜原料を気化する気化器 29 とが設けられる。非反応ガスとしての不活性ガスを供給する不活性ガス供給ユニット 10 と、不活性ガスの供給流量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ 46 が設けられる。成膜原料としては  $\text{Hf}$ - $(\text{MMP})_4$  などの有機材料を用いる。また、不活性ガスとしては  $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{N}_2$  などを用いる。成膜原料ユニット 9 に設けられた原料ガス供給管 5b と、不活性ガス供給ユニット 10 に設けられた不活性ガス供給管 5a とを一本化して、シャワーヘッド 6 に接続される原料供給管 5 が設けられる。原料供給管 5 は、基板 4 上に  $\text{HfO}_2$  膜を形成する成膜工程で、シャワーヘッド 6 に成膜ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給するようになっている。原料ガス供給管 5b、不活性ガス供給管 5a にはそれぞれバルブ 21、20 を設け、これらのバルブ 21、20 を開閉することにより、成膜ガスと不活性ガスとの混合ガスの供給を制御することが可能となっている。

#### 【0028】

また、処理室 1 外に、ガスをプラズマにより活性化させて反応物としてのラジカルを形成するプラズマ源となる反応物活性化ユニット（リモートプラズマユニット）11 が設けられる。成膜工程で形成した  $\text{HfO}_2$  膜を改質する改質工程で用いる 2 次原料としてのラジカルは、原料として有機材料を用いる場合は、例えば酸素含有ガス（ $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$  等）を活性化して得る酸素ラジカル（ $\text{O}^*$ ）が良い。これは酸素ラジカルにより、 $\text{HfO}_2$  膜形成直後に  $\text{C}$  や  $\text{H}$  などの不純物除去処理を効率的に実施できるからである。また、成膜工程で処理室 1 内に付着した  $\text{HfO}_2$  膜を除去するクリーニング工程で用いるラジカルは、 $\text{ClF}_3$  又は  $\text{NF}_3$  を活性化して得るラジカル（ $\text{Cl}^*$ 、 $\text{F}^*$  など）が良い。改質工程において、酸素含有ガス（ $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$  等）をプラズマにより活性化して生成した酸素ラジカル雰囲気、膜を酸化させる処理をリモートプラズマ酸化処理（RPO [remote plasma oxidation] 処理）という。

#### 【0029】

反応物活性化ユニット 11 の上流側には、ガス供給管 37 が設けられる。このガス供給管 37 には、酸素含有ガス、例えば酸素（ $\text{O}_2$ ）を供給する酸素供給ユニット 47、プラズマを発生させるガスであるアルゴン（ $\text{Ar}$ ）を供給する  $\text{Ar}$  供給ユニット 48、及びフッ化塩素（ $\text{ClF}_3$ ）又はフッ化窒素（ $\text{NF}_3$ ）を供給する  $\text{ClF}_3$  供給ユニット 49 が、供給管 52、53、54 を介して接続されて、改質工程で使用する  $\text{O}_2$  と  $\text{Ar}$ 、及びクリーニング工程で使用する  $\text{ClF}_3$  又は  $\text{NF}_3$  を反応物活性化ユニット 11 に供給するようになっている。酸素供給ユニット 47、 $\text{Ar}$  供給ユニット 48、及び  $\text{ClF}_3$  供給ユニット 49 には、それぞれのガスの供給流量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ 55、56、57 が設けられている。供給管 52、53、54 にはそれぞれバルブ 58、59、60 を設け、これらのバルブ 58、59、60 を開閉することにより、



O<sub>2</sub> ガス、Ar ガス、及びC l F<sub>3</sub> (又はNF<sub>3</sub>) の供給を制御することが可能となっている。

#### 【0030】

反応物活性化ユニット11の下流側には、シャワーヘッド6に接続されるラジカル供給管13が設けられ、改質工程又はクリーニング工程で、シャワーヘッド6に酸素ラジカル(O\*)又は塩素ラジカル(C l\*) (又はフッ素ラジカル(F\*)) を供給するようになっている。また、ラジカル供給管13にはバルブ24を設け、バルブ24を開閉することにより、ラジカルの供給を制御することが可能となっている。

#### 【0031】

処理室1に排気口7aが設けられ、その排気口7aは除害装置(図示せず)に連通する排気管7に接続されている。排気管7には、成膜原料を回収するための原料回収トラップ16が設置される。この原料回収トラップ16は、成膜工程と改質工程とに共用で用いられる。前記排気口7a及び排気管7で排気ラインを構成する。

#### 【0032】

また、原料ガス供給管5b及びラジカル供給管13には、排気管7に設けた原料回収トラップ16に接続される原料ガスバイパス管14a及びラジカルバイパス管14b(これらを単に、バイパス管14という場合もある)がそれぞれ設けられる。原料ガスバイパス管14a及びラジカルバイパス管14bに、それぞれバルブ22、23を設ける。これらのバルブの開閉により、成膜工程で処理室1内の基板4に成膜ガスを供給する際は、改質工程で使用するラジカルのリモートプラズマユニット11からの供給は停止させずに処理室1をバイパスするようラジカルバイパス管14b、原料回収トラップ16を介して排気しておく。また、改質工程で基板4にラジカルを供給する際は、成膜工程で使用する成膜ガスの成膜原料供給ユニット9からの供給は、停止させずに反応室1をバイパスするよう原料ガスバイパス管14a、原料回収トラップ16を介して排気しておく。

#### 【0033】

そして、処理室1内で基板4上にHfO<sub>2</sub>膜を形成する成膜工程と、成膜工程で形成したHfO<sub>2</sub>膜中の特定元素であるC、H等の不純物を反応物活性化ユニット11を用いたプラズマ処理により除去する改質工程とを、前記バルブ20～24の開閉等を制御することにより、連続的に複数回繰り返すように制御する制御装置25が設けられている。

#### 【0034】

次に上述した構成の基板処理装置を用いて、半導体装置を製造する手順について説明する。この手順には、プリコート工程、基板に対して高品質なHfO<sub>2</sub>膜を堆積する工程、クリーニング工程が含まれる。また、基板に対して高品質なHfO<sub>2</sub>膜を堆積する工程には、昇温工程、成膜工程、パージ工程、改質工程が含まれる。

#### 【0035】

まず、供給管15に設けたバルブ34を開き、プリコートガス供給ユニット32から供給したSiH<sub>4</sub>又はSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスをマスフローコントローラ33で流量制御して、未だ成膜処理が行われていない処理室1に導入し、処理室1の内部に薄くSiO<sub>2</sub>又はSi膜をプリコートしておく(プリコート工程)。

#### 【0036】

次に、処理室1内に基板4を搬入し、処理室1内のサセプタ2上に基板4を載置し、基板4を基板回転ユニット12により回転させながら、ヒータ3に電力を供給して基板4の温度を300～500°Cに均一に加熱する(昇温工程)。基板4の搬送時や基板加熱時は、不活性ガス供給管5aに設けたバルブ20を開けて、Ar、He、N<sub>2</sub>などの不活性ガスを常に流しておくこととパーティクルや金属汚染物の基板4への付着を防ぐことができる。

#### 【0037】

昇温工程終了後、成膜工程に入る。成膜工程では成膜原料供給ユニット9から供給したHf- (MMP)<sub>4</sub>を、液体流量制御装置28で流量制御し、気化器29へ供給して気化させる。原料ガス供給管5bに設けたバルブ21を開くことにより、気化した原料ガスを

シャワーヘッド6を介して基板4上へ供給する。このときも、バルブ20を開いたままにして、不活性ガス供給ユニット10から不活性ガス( $N_2$ など)を常に流して、成膜ガスを攪拌させるようにする。成膜ガスは不活性ガスで希釈すると攪拌しやすくなる。原料ガス供給管5bから供給される成膜ガスと、不活性ガス供給管5aから供給される不活性ガスとは原料供給管5で混合され、混合ガスとしてシャワーヘッド6に導かれ、多数の孔8を経由して、サセプタ2上の基板4上へシャワー状に供給される。

#### 【0038】

この混合ガスの供給を所定時間実施することにより、基板4上に基板との界面層(第1の絶縁層)としての $HfO_2$ 膜を形成する。この間、基板4は回転しながらヒータ3により所定温度(成膜温度)に保たれるので、基板面内にわたり均一な膜を形成できる。次に、原料ガス供給管5bに設けられたバルブ21を閉じて、原料ガスの基板4への供給を停止する。なお、この際、原料ガスバイパス管14aに設けたバルブ22を開き、成膜ガスの供給を原料ガスバイパス管14aで処理室1をバイパスして排気し、成膜原料供給ユニット9からの成膜ガスの供給を停止しないようにする。液体原料を気化して、気化した原料ガスを安定供給するまでには時間がかかるので、成膜ガスの供給を停止させずに、処理室1をバイパスするように流しておく、次の成膜工程ではバルブにより流れを切替えるだけで、直ちに成膜ガスを基板4に供給できる。

#### 【0039】

成膜工程終了後、パージ工程に入る。パージ工程では、処理室1内を不活性ガスによりパージして残留ガスを除去する。なお、成膜工程ではバルブ20は開いたままにしてあり、処理室1内には不活性ガス供給ユニット10から不活性ガス( $N_2$ など)が常に流れているので、バルブ21を閉じて原料ガスの基板4への供給を停止すると同時にパージが行われることになる。

#### 【0040】

パージ工程終了後、改質工程に入る。改質工程はRPO(remote plasma oxidation)処理)によって行う。改質工程では、供給管53に設けたバルブ59を開き、Ar供給ユニット48から供給したArをマスフローコントローラ56で流量制御して反応物活性化ユニット11へ供給し、Arプラズマを発生させる。Arプラズマを発生させた後、供給管52に設けたバルブ58を開き、酸素供給ユニット47から供給した $O_2$ をマスフローコントローラ55で流量制御してArプラズマを発生させている反応物活性化ユニット11に供給し、 $O_2$ を活性化する。これにより酸素ラジカルが生成される。ラジカル供給管13に設けたバルブ24を開き、反応物活性化ユニット11から2次原料としての酸素ラジカルを含むガスを、シャワーヘッド6を介して基板4上へ供給する。この間、基板4は回転しながらヒータ3により所定温度(成膜温度と同一温度)に保たれているので、成膜工程において基板4上に形成された $HfO_2$ 膜よりC、H等の不純物を素早く均一に除去できる。

#### 【0041】

その後、ラジカル供給管13に設けたバルブ24を閉じて、酸素ラジカルの基板4への供給を停止する。なお、この際、ラジカルバイパス管14bに設けたバルブ23を開くことにより、酸素ラジカル( $O^*$ )を含むガスの供給を、ラジカルバイパス管14bで処理室1をバイパスして排気し、酸素ラジカル( $O^*$ )の供給を停止しないようにする。酸素ラジカル( $O^*$ )は生成から安定供給するまで時間がかかるので、酸素ラジカル( $O^*$ )の供給を停止させずに、処理室1をバイパスするように流しておく、次の改質工程では、バルブにより流れを切替えるだけで、直ちに酸素ラジカル( $O^*$ )を基板4へ供給できる。

。

#### 【0042】

改質工程終了後、再びパージ工程に入る。パージ工程では、処理室1内を不活性ガスによりパージして残留ガスを除去する。なお、改質工程でもバルブ20は開いたままであり、処理室1内には不活性ガス供給ユニット10から不活性ガス( $N_2$ など)が常に流れているので、酸素ラジカルの基板4への供給を停止すると同時にパージが行われる。

## 【0043】

パージ工程終了後、再び成膜工程に入り、原料ガスバイパス管14aに設けたバルブ22を閉じて、原料ガス供給管5bに設けたバルブ21を開くことにより、成膜ガスをシャワーヘッド6を介して基板4上へ供給し、またHfO<sub>2</sub>膜を、前回の成膜工程で形成した薄膜上に堆積する。

## 【0044】

以上のような成膜工程→パージ工程→改質工程→パージ工程を複数回繰り返すサイクル処理を図6に示す成膜シーケンス図を用いて分かりやすく説明する。

すなわち、処理室1内のサセプタ2上に基板4を載置し、基板4の温度が安定したら、

(1) Hf- (MMP) 4 を希釈N<sub>2</sub> と共に処理室1内にΔMt秒間導入する。

(2) その後、Hf- (MMP) 4 の導入を停止すると、処理室1内が希釈N<sub>2</sub> によりΔIt秒間パージされる。

(3) 処理室1内のパージ後、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得た2次原料としてのリモートプラズマ酸素を処理室1内にΔRt秒間導入する。この間も希釈N<sub>2</sub> は導入され続けている。

(4) リモートプラズマ酸素の導入を停止すると、処理室1内は再び希釈N<sub>2</sub> によりΔIt秒間パージされる。

(5) この(1)から(4)までのステップ(1cycle)を、膜厚が所望の値(厚さ)に到達するまで(n cycle)繰り返す。なお、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得たリモートプラズマ酸素の代わりに、アルゴン、又は窒素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得たリモートプラズマアルゴン又は窒素を用いるようにしてもよい。

## 【0045】

以上のような、成膜工程→パージ工程→改質工程→パージ工程を複数回繰り返すサイクル処理により、CH、OHの混入が極めて少ない所定膜厚のHfO<sub>2</sub> 薄膜を形成することができる。

## 【0046】

なお、成膜工程と、改質工程は、略同一温度で行うのが好ましい(ヒータの設定温度は変更せずに一定とすることが好ましい)。これは、温度変動を生じさせないことにより、シャワーヘッドやサセプタ等の周辺部材の熱膨張によるパーティクルが発生しにくくなり、また、金属部品からの金属の飛び出し(金属汚染)を抑制できるからである。

所定膜厚のHfO<sub>2</sub> 薄膜が基板4上に形成された後、基板4は処理室1より搬出される。

## 【0047】

所定膜厚のHfO<sub>2</sub> 薄膜の基板4への形成を、所定枚数の基板に対し繰り返し行った後、処理室1内に堆積した膜の膜厚が限度膜厚(約50~1000nm)達したところで、クリーニング工程に入る。クリーニング工程では、供給管53に設けたバルブ59を開き、Ar供給ユニット48から供給したArをマスフローコントローラ56で流量制御して、反応物活性化ユニット11へ供給し、Arプラズマを発生させる。Arプラズマを発生させた後、供給管54に設けたバルブ60を開き、ClF<sub>3</sub> 供給ユニット49から供給したClF<sub>3</sub> をマスフローコントローラ57で流量制御してArプラズマを発生させている反応物活性化ユニット11に供給し、ClF<sub>3</sub> を活性化させる。これにより塩素ラジカル(Cl\*)又はフッ素ラジカル(F\*)が生成される。塩素ラジカル(Cl\*)又はフッ素ラジカル(F\*)を発生させた後、ラジカル供給管13に設けたバルブ24を開き、塩素ラジカル(Cl\*)又はフッ素ラジカル(F\*)をシャワーヘッド6を介して処理室1の内部に導入する。リモートプラズマで活性化されたF\*又はCl\*は、HfO<sub>2</sub> 膜を通過し、SiO<sub>2</sub> 又はSiからなるプリコート膜と反応し、バラバラに剥がれるため、その上部にあるHfO<sub>2</sub> 膜をも一緒に取り除くことができる。その後、パージ工程によりこれらの生成物を取り除く。

## 【0048】

### 第3の実施形態:

次に本発明の第3の実施形態について説明する。

この第3の実施形態は、シリコンを含んだ金属酸化物であるシリケート膜を成膜する際、MOCVDと膜の改質処理を繰り返す成膜法に本発明を適用したものである。

図7は第3の実施形態に用いた基板処理装置である枚葉式CVD装置の一例を示す概略図である。

図5の第2の実施形態と異なるのは原料ガス供給系だけであり、その他の部分は同一なので、ここでは基板処理装置の原料ガス供給系のみ説明することとする。

#### 【0049】

処理室1内のサセプタ2の上方に多数の孔8を有するシャワーヘッド6が設けられる。このシャワーヘッド6には、プリコートガスを供給するプリコートガス供給管15と、成膜ガスを供給する原料供給管5と、改質ガスを活性化させて得るラジカルやクリーニングガスを活性化させて得るラジカルを供給するラジカル供給管13とが共通に接続されて、プリコートガス、成膜ガス又はラジカルをシャワーヘッド6からシャワー状に処理室1内へ噴出できるようになっている。ここで、シャワーヘッド6は、プリコート工程で処理室1内に供給するプリコートガスと、成膜工程で基板4に供給する成膜ガスと、改質工程で基板4に供給する改質ガスを活性化させて得るラジカルやクリーニング工程で処理室1内に供給するクリーニングガスを活性化させて得るラジカルとをそれぞれ供給する同一の供給口を構成する。

#### 【0050】

処理室1外に、プリコートガスの供給源であるプリコートガス供給ユニット32と、プリコートガスの供給量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ33と、バルブ34とが設けられる。プリコートガス供給管15には、プリコートガス供給ユニット32、マスフローコントローラ33及びバルブ34が接続され、処理室1内をプリコートする工程で、バルブ34を開くことにより処理室1内にプリコートガスを供給するようになっている。プリコートガスは、前述した第1及び第2の実施形態と同様に、 $\text{SiH}_4$ 又は $\text{Si}_2\text{H}_6$ である。

#### 【0051】

また、処理室1外に、第1の成膜原料としての有機液体原料を供給する第1成膜原料供給ユニット9aと、第1の成膜原料の液体供給流量を制御する流量制御手段としての第1液体流量制御装置28aと、第1の成膜原料を気化する第1気化器29aとが設けられる。また、第2の成膜原料としての有機液体原料を供給する第2成膜原料供給ユニット9bと、第2の成膜原料の液体供給流量を制御する流量制御手段としての第2液体流量制御装置28bと、第2の成膜原料を気化する第2気化器29aとが設けられる。非反応ガスとしての不活性ガスを供給する不活性ガス供給ユニット10と、不活性ガスの供給流量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ46が設けられる。

#### 【0052】

第1の成膜原料としては金属を含む液体原料である $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ などの有機材料を用いる。第2の成膜原料ガスとしては、 $\text{Si}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ （以下、 $\text{Si}-(\text{MMP})_4$ と略す）などの有機材料を用いる。また、不活性ガスとしては $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{N}_2$ などを用いる。

#### 【0053】

第1成膜原料供給ユニット9aに設けられた第1原料ガス供給管5bと、第2成膜原料供給ユニット9bに設けられた第2原料ガス供給管5cと、不活性ガス供給ユニット10に設けられた不活性ガス供給管5aとを一本化して、シャワーヘッド6に接続される原料供給管5が設けられる。なお、不活性ガス供給管5aはマスフローコントローラ46よりも下流側で枝分かれしており、第1原料ガス供給管5b、第2原料ガス供給管5cに接続されている。

#### 【0054】

原料供給管5は、基板4上に $\text{Hf}$ シリケート膜を形成する成膜工程で、シャワーヘッド

6に成膜ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給するようになっている。第1原料ガス供給管5b、第2原料ガス供給管5c、枝分かれした一方の不活性ガス供給管5aには、それぞれバルブ21a、21b、20a、20bを設け、これらのバルブ21a、21b、20a、20bを開閉することにより、成膜ガスと不活性ガスとの混合ガスの供給を制御することが可能となっている。

#### 【0055】

また、第1原料ガス供給管5b、第2原料ガス供給管5cには、排気管7に設けた原料回収トラップ16に接続される原料ガスバイパス管14aが設けられる。原料ガスバイパス管14aは第1原料ガス供給管5b、第2原料ガス供給管5cのそれぞれに配管されており、その下流側で一本化されている。第1原料ガスバイパス管5bに接続された原料ガスバイパス管14a、第2原料ガスバイパス管5cに接続された原料ガスバイパス管14aには、それぞれバルブ22a、22bが設けられている。これらのバルブの開閉により、成膜工程で処理室1内の基板4に成膜ガスを供給したり、改質工程で成膜ガスの供給は停止されずに処理室1をバイパスするよう原料ガスバイパス管14a、原料回収トラップ16を介して排気するようにしたりできる。

#### 【0056】

そして、処理室1内で基板4上にHfシリケート膜を形成する成膜工程と、成膜工程で形成したHfシリケート膜中の特定元素であるC、H等の不純物を反応物活性化ユニット11を用いたプラズマ処理により除去する改質工程とを、前記バルブ20a、20b、21a、21b、22a、22b、23、24の開閉等を制御することにより、連続して複数回繰り返すようにして制御する制御装置25が設けられている。

#### 【0057】

次に、上述した構成の基板処理装置を用いて半導体装置を製造する方法について説明する。

上記構成において、まず、供給管15に設けたバルブ34を開き、プリコートガス供給ユニット32から供給したSiH<sub>4</sub>又はSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスをマスフローコントローラ33で流量制御して未だ成膜が行われていない処理室1に導入し、処理室1の内部に薄くSiO<sub>2</sub>又はSi膜をプリコートしておく（プリコート工程）。

#### 【0058】

次に図8に示すような成膜シーケンスにより基板上に高品質なHfシリケート膜を成膜する。

すなわち、図8(a)のシーケンスの場合、処理室1内に基板4を搬入し、処理室1内のサセプタ2上に基板4を載置し、基板4の温度が安定したら、

(1) Hf-(MMP)<sub>4</sub>及びSi-(MMP)<sub>4</sub>を希釈N<sub>2</sub>と共に処理室1内にΔMt秒間導入する。これにより基板4上にHfシリケート膜を堆積させる。

(2) その後、希釈N<sub>2</sub>の導入は継続したまま、Hf-(MMP)<sub>4</sub>及びSi-(MMP)<sub>4</sub>の導入を停止すると、処理室1内が希釈N<sub>2</sub>によりΔIt秒間パージされる。

(3) 処理室1内のパージ後、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得た2次原料としてのリモートプラズマ酸素を処理室1内にΔRt秒間導入する。これにより、基板4上に形成されたHfシリケート膜よりC、H等の不純物を除去する。この間も希釈N<sub>2</sub>は導入され続けている。

(4) 希釈N<sub>2</sub>の導入は継続したまま、リモートプラズマ酸素の導入を停止すると、処理室1内は再び希釈N<sub>2</sub>によりΔIt秒間パージされる。

(5) この(1)から(4)までのステップ(1 cycle)を、Hfシリケート膜の膜厚が所望の値(厚さ)に到達するまで(n cycle)繰り返す。なお、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得たりリモートプラズマ酸素の代わりに、アルゴン、又は窒素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得たりリモートプラズマアルゴン又は窒素を用いるようにしてもよい。

所望膜厚のHfシリケート膜が基板4上に形成された後、基板4は処理室1より搬出される。

## 【0059】

図8(b)のシーケンスの場合、処理室1内に基板4を搬入し、処理室1内のサセプタ2上に基板4を載置し、基板4の温度が安定したら、

(1) Hf- (MMP) 4を希釈N<sub>2</sub>と共に処理室1内に $\Delta M t$  1秒間導入する。

(2) その後、希釈N<sub>2</sub>の導入は継続したまま、Hf- (MMP) 4の導入を停止すると、処理室1内が希釈N<sub>2</sub>により $\Delta I t$ 秒間パージされる。

(3) 処理室1内のパージ後、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得た2次原料としてのリモートプラズマ酸素を処理室1内に $\Delta R t$ 秒間導入する。この間も希釈N<sub>2</sub>は導入され続けている。

(4) 希釈N<sub>2</sub>の導入は継続したまま、リモートプラズマ酸素の導入を停止すると、処理室1内は再び希釈N<sub>2</sub>により $\Delta I t$ 秒間パージされる。

(5) 処理室1内のパージ後、Si- (MMP) 4を希釈N<sub>2</sub>と共に処理室1内に $\Delta M t$  2秒間導入する。

(6) その後、希釈N<sub>2</sub>の導入は継続したまま、Si- (MMP) 4の導入を停止すると、処理室1内が希釈N<sub>2</sub>により $\Delta I t$ 秒間パージされる。

(7) 処理室1内のパージ後、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得た2次原料としてのリモートプラズマ酸素を処理室1内に $\Delta R t$ 秒間導入する。この間も希釈N<sub>2</sub>は導入され続けている。

(8) 希釈N<sub>2</sub>の導入は継続したまま、リモートプラズマ酸素の導入を停止すると、処理室1内は再び希釈N<sub>2</sub>により $\Delta I t$ 秒間パージされる。

(9) この(1)から(8)までのステップ(1 cycle)により、基板4上に、C, H等の不純物が除去されたHfシリケート膜が形成され、Hfシリケート膜の膜厚が所望の値(厚さ)に到達するまでこの(1)から(8)までのステップ(1 cycle)を(n cycle)繰り返す。なお、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得たりモートプラズマ酸素の代わりに、アルゴン、又は窒素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得たりモートプラズマアルゴン又は窒素を用いるようにしてもよい。

所望膜厚のHfシリケート膜が基板4上に形成された後、基板4は処理室1より搬出される。

## 【0060】

所定膜厚のHfシリケート膜の基板4への形成を、所定枚数の基板に対し繰り返し行った後、処理室1内に堆積した膜の膜厚が限度膜厚達したところで、クリーニング工程に入る。クリーニング工程では、供給管53に設けたバルブ59を開き、Ar供給ユニット48から供給したArをマスフローコントローラ56で流量制御して、反応物活性化ユニット11へ供給し、Arプラズマを発生させる。Arプラズマを発生させた後、供給管54に設けたバルブ60を開き、ClF<sub>3</sub>供給ユニット49から供給したClF<sub>3</sub>をマスフローコントローラ57で流量制御してArプラズマを発生させている反応物活性化ユニット11に供給し、ClF<sub>3</sub>を活性化させる。これにより塩素ラジカル(C1\*)又はフッ素ラジカル(F\*)が生成される。塩素ラジカル(C1\*)又はフッ素ラジカル(F\*)を発生させた後、ラジカル供給管13に設けたバルブ24を開き、塩素ラジカル(C1\*)又はフッ素ラジカル(F\*)をシャワーヘッド6を介して処理室1の内部に導入する。リモートプラズマで活性化されたF\*又はC1\*は、Hfシリケート膜を通過し、SiO<sub>2</sub>又はSiからなるプリコート膜と反応し、バラバラに剥がれるため、その上部にあるHfシリケート膜をも一緒に取り除くことができる。その後、パージ工程によりこれらの生成物を取り除く。

## 【0061】

第4の実施形態:

次に、本発明の第4の実施形態について説明する。

この第4の実施形態は、有機原料とリモートプラズマ酸素との交互供給によるALD (Atomic Layer Deposition) によりアモルファス状態のHfO<sub>2</sub>膜を形成する場合に本発



明を適用したものである。

【0062】

図5（第2の実施形態）の装置を用いてALDで成膜する方法について説明する。

【0063】

まず、供給管15に設けたバルブ34を開き、プリコートガス供給ユニット32から供給した $\text{SiH}_4$ 又は $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガスをマスフローコントローラ33で流量制御して未だ成膜が行われていない処理室1に導入し、処理室1の内部に薄く $\text{SiO}_2$ 又は $\text{Si}$ 膜をプリコートしておく（プリコート工程）。

【0064】

続いて次のようなシーケンスにより成膜することとなる。なお、ガスの流し方は図6に示したものと同一である。

すなわち、処理室1内に基板4を搬入し、処理室1内のサセプタ2上に基板4を載置し、基板4の温度が安定したら、

(1)  $\text{Hf}$ 原料としての $\text{Hf}$ —(MMP)<sub>4</sub>を希釈 $\text{N}_2$ と共に処理室1内に $\Delta M$  t秒間導入する。これにより基板4上に $\text{Hf}$ —(MMP)<sub>4</sub>を吸着させる。

(2) その後、希釈 $\text{N}_2$ の導入は継続したまま、 $\text{Hf}$ —(MMP)<sub>4</sub>の導入を停止すると、処理室1内が希釈 $\text{N}_2$ により $\Delta I$  t秒間パージされる。

(3) 処理室1内のパージ後、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得た2次原料としてのリモートプラズマ酸素を処理室1内に $\Delta R$  t秒間導入する。これによりリモートプラズマ酸素と基板4上に吸着させた $\text{Hf}$ —(MMP)<sub>4</sub>とを反応させて基板4上に $\text{HfO}_2$ 膜を形成する。この間も希釈 $\text{N}_2$ は導入され続けている。

(4) 希釈 $\text{N}_2$ の導入は継続したまま、リモートプラズマ酸素の導入を停止すると、処理室1内は再び希釈 $\text{N}_2$ により $\Delta I$  t秒間パージされる。

(5) この(1)から(4)までのステップ(1 cycle)を、 $\text{HfO}_2$ 膜の膜厚が所望の値(厚さ)に到達するまで(n cycle)繰り返す。これにより所望の膜厚の $\text{HfO}_2$ 膜を形成することができる。

所望膜厚の $\text{HfO}_2$ 膜が基板4上に形成された後、基板4は処理室1より搬出される。

【0065】

所定膜厚の $\text{HfO}_2$ 薄膜の基板4への形成を、所定枚数の基板に対し繰り返し行った後、処理室1内に堆積した膜の膜厚が限度膜厚(約50~1000 nm)達したところで、クリーニング工程に入る。クリーニング工程では、供給管53に設けたバルブ59を開き、 $\text{Ar}$ 供給ユニット48から供給した $\text{Ar}$ をマスフローコントローラ56で流量制御して、反応物活性化ユニット11へ供給し、 $\text{Ar}$ プラズマを発生させる。 $\text{Ar}$ プラズマを発生させた後、供給管54に設けたバルブ60を開き、 $\text{ClF}_3$ 供給ユニット49から供給した $\text{ClF}_3$ をマスフローコントローラ57で流量制御して $\text{Ar}$ プラズマを発生させている反応物活性化ユニット11に供給し、 $\text{ClF}_3$ を活性化させる。これにより塩素ラジカル( $\text{Cl}^*$ )又はフッ素ラジカル( $\text{F}^*$ )が生成される。塩素ラジカル( $\text{Cl}^*$ )又はフッ素ラジカル( $\text{F}^*$ )を発生させた後、ラジカル供給管13に設けたバルブ24を開き、塩素ラジカル( $\text{Cl}^*$ )又はフッ素ラジカル( $\text{F}^*$ )をシャワーヘッド6を介して処理室1の内部に導入する。リモートプラズマで活性化された $\text{F}^*$ 又は $\text{Cl}^*$ は、 $\text{HfO}_2$ 膜を通過し、 $\text{SiO}_2$ 又は $\text{Si}$ からなるプリコート膜と反応し、バラバラに剥がれるため、その上部にある $\text{HfO}_2$ 膜をも一緒に取り除くことができる。その後、パージ工程によりこれらの生成物を取り除く。

【0066】

なお、上記実施形態では原料として $\text{Hf}$ —(MMP)<sub>4</sub>を用い、 $\text{High-k}$ 膜として $\text{HfO}_2$ を成膜する場合や $\text{Hf}$ —(MMP)<sub>4</sub>と $\text{Si}$ —(MMP)<sub>4</sub>とを用いて $\text{HfSi}$ リケート膜を成膜する場合について説明したが、この他、 $\text{HfCl}_4$ や $\text{TDEAHf}$ ( $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ )を用い、 $\text{HfO}_2$ を成膜する場合や、 $\text{TMA}$ ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ )を用い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を成膜する場合等、 $\text{High-k}$ 膜全般の成膜に適用できる。さらに、 $\text{High-k}$ 膜の成膜に限らず、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ru}$ 等を含む原料を用い、金属膜や

金属酸化膜や金属窒化膜を成膜する場合等にも適用できるものである。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】本発明に係る第1の実施形態に用いた基板処理装置を示す断面図である。

【図2】本発明に係る第1の実施形態における半導体装置の製造工程を示すフローチャートである。

【図3】本発明の第1の実施形態に用いた基板処理装置を示し、(a)はプリコート後の処理室の状態を示す断面図、(b)はHigh-k膜成膜後の処理室の状態を示す断面図である。

【図4】本発明に係る第1の実施形態におけるリモートプラズマの界面への影響を示す断面図である。

【図5】本発明に係る第2の実施形態に用いた基板処理装置を示す概略図である。

【図6】本発明に係る第2の実施形態において、MOCVD成膜と改質のプロセスを示すシーケンス図である。

【図7】本発明に係る第3の実施形態に用いた基板処理装置を示す概略図である。

【図8】本発明に係る第3の実施形態において、MOCVD成膜と改質のプロセスを示すシーケンス図である。

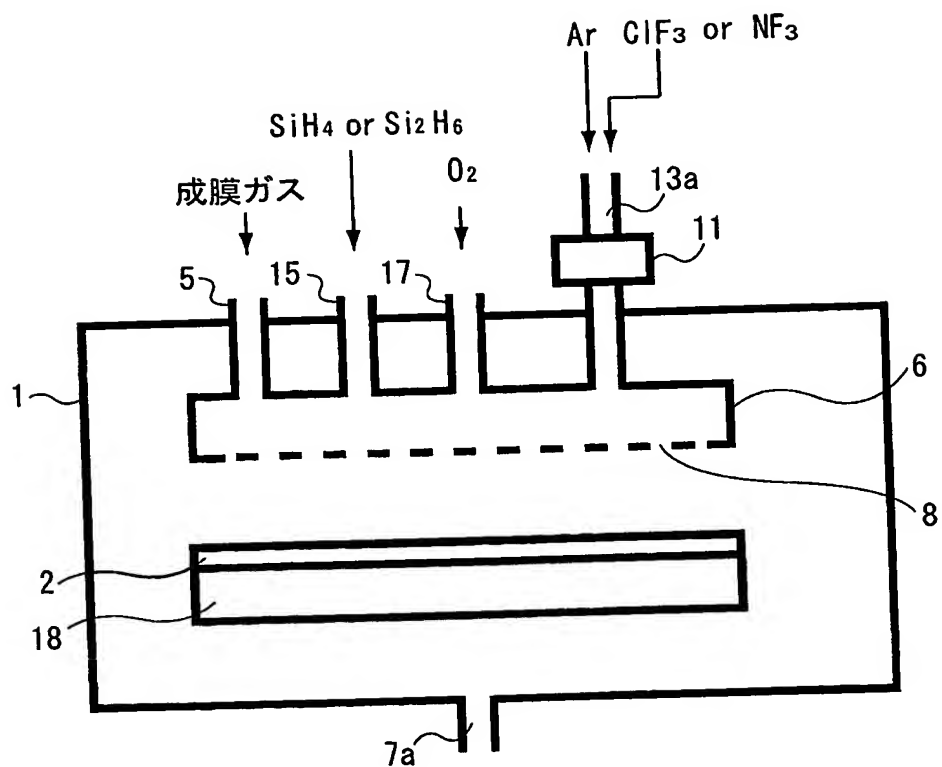
【符号の説明】

【0068】

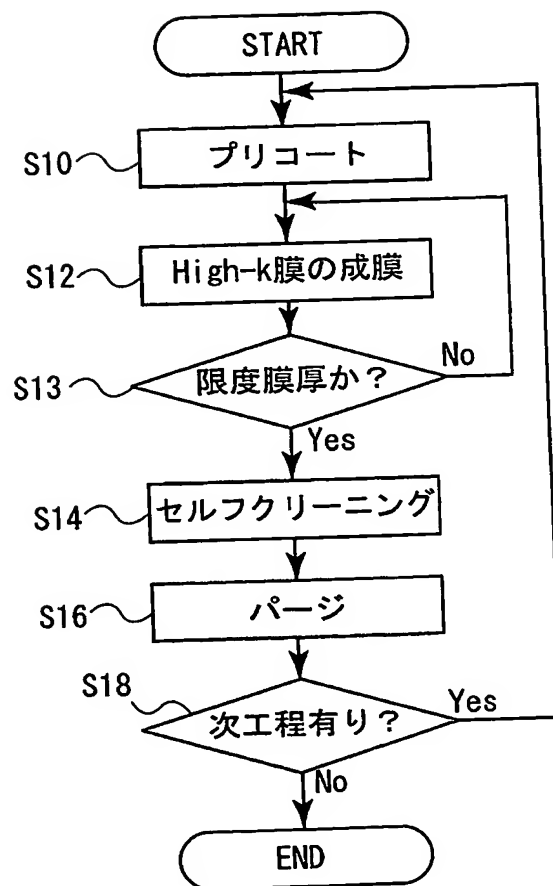
- 1 処理室
- 2 サセプタ
- 3 ヒータ
- 4 基板
- 6 シャワーヘッド
- 18 ヒータユニット
- 30 プリコート膜
- 31 High-k膜



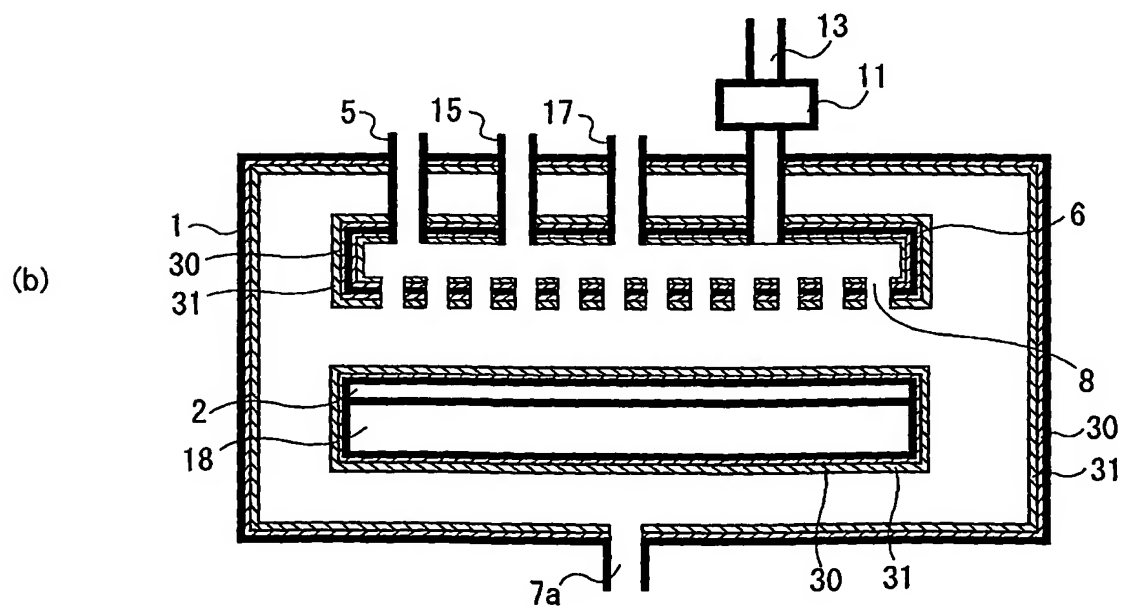
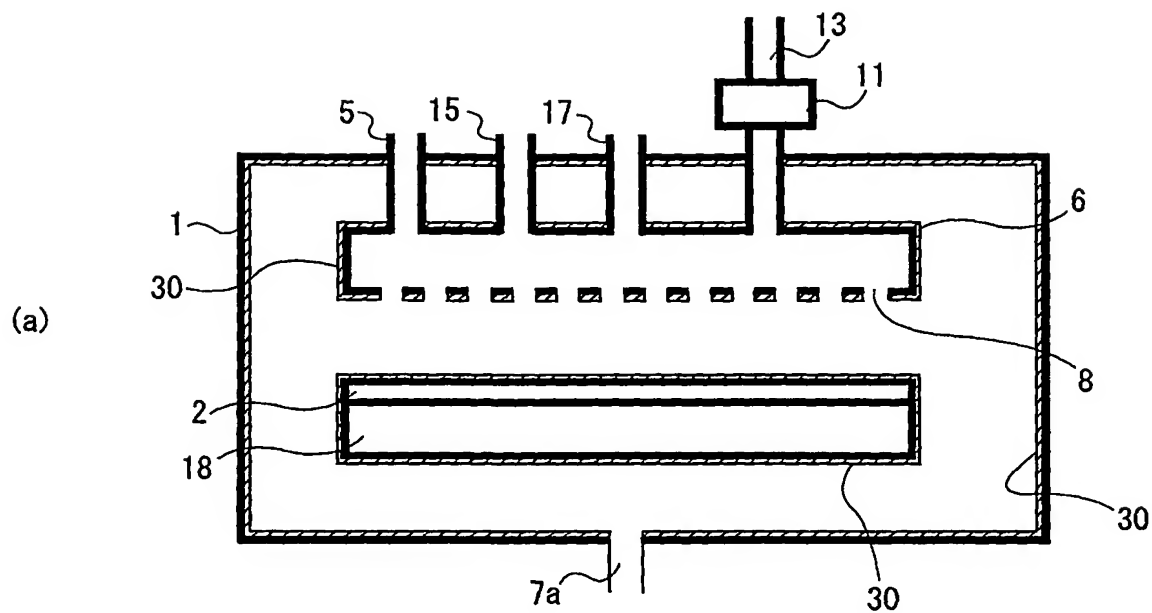
【書類名】 図面  
【図 1】



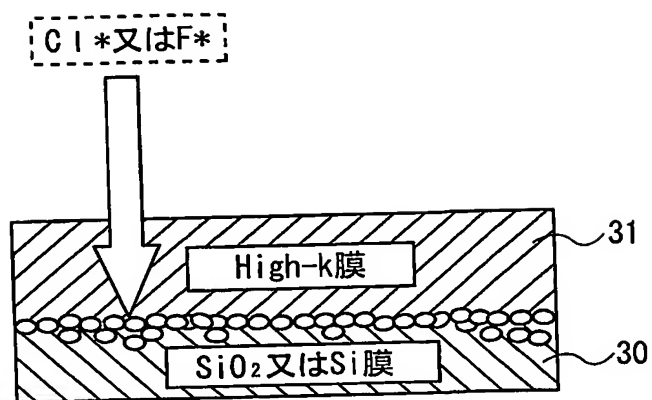
【図 2】



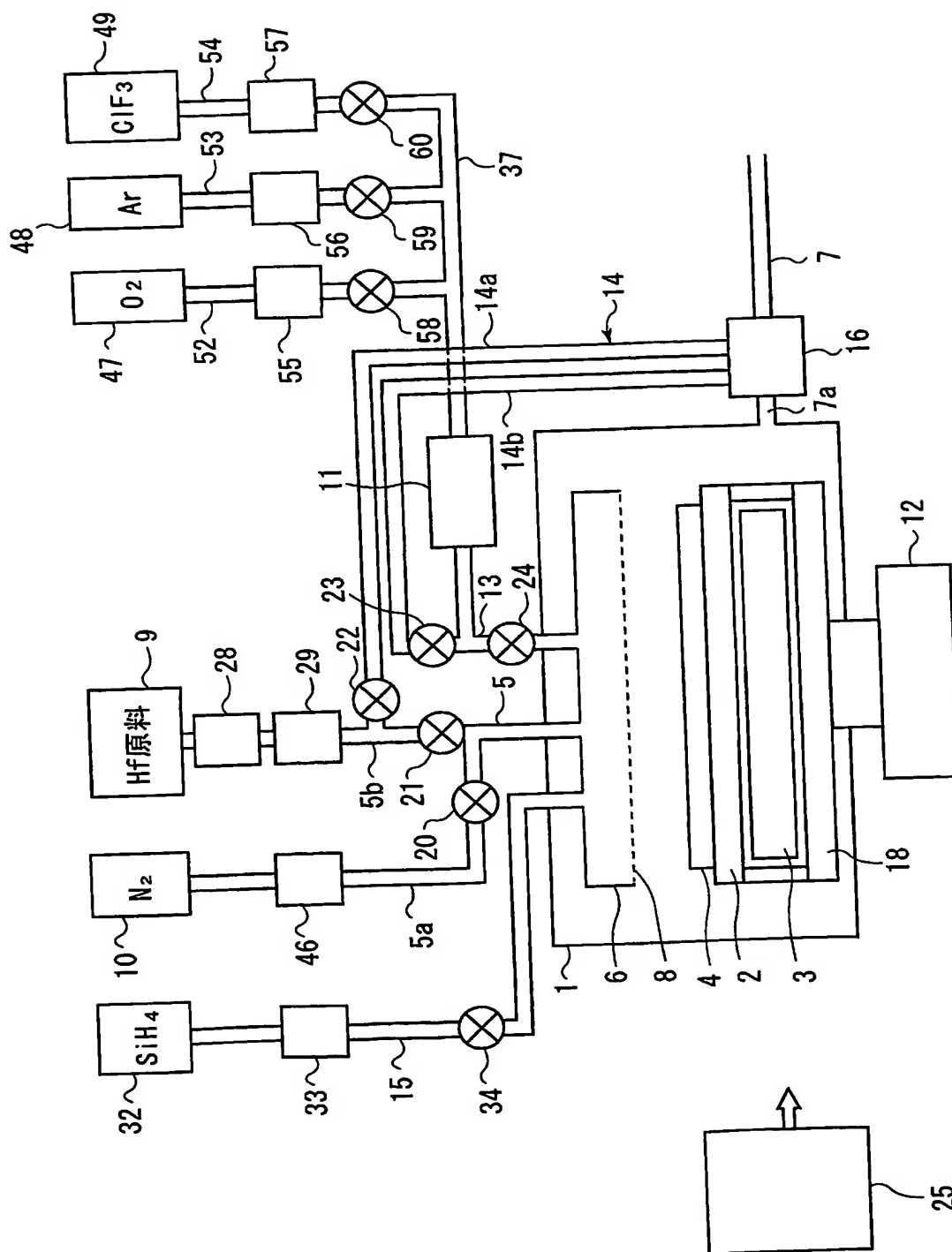
【図 3】



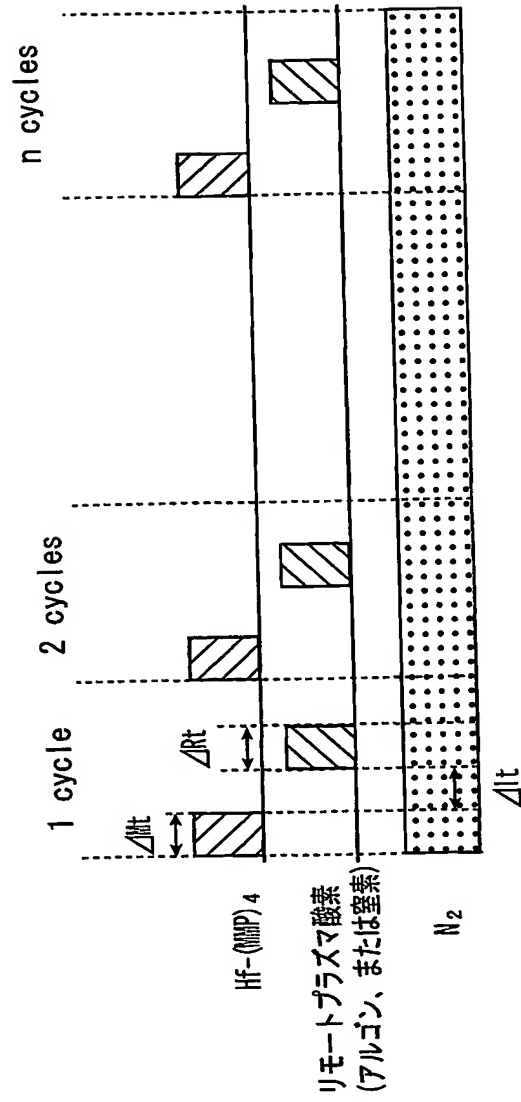
【図 4】



【図 5】

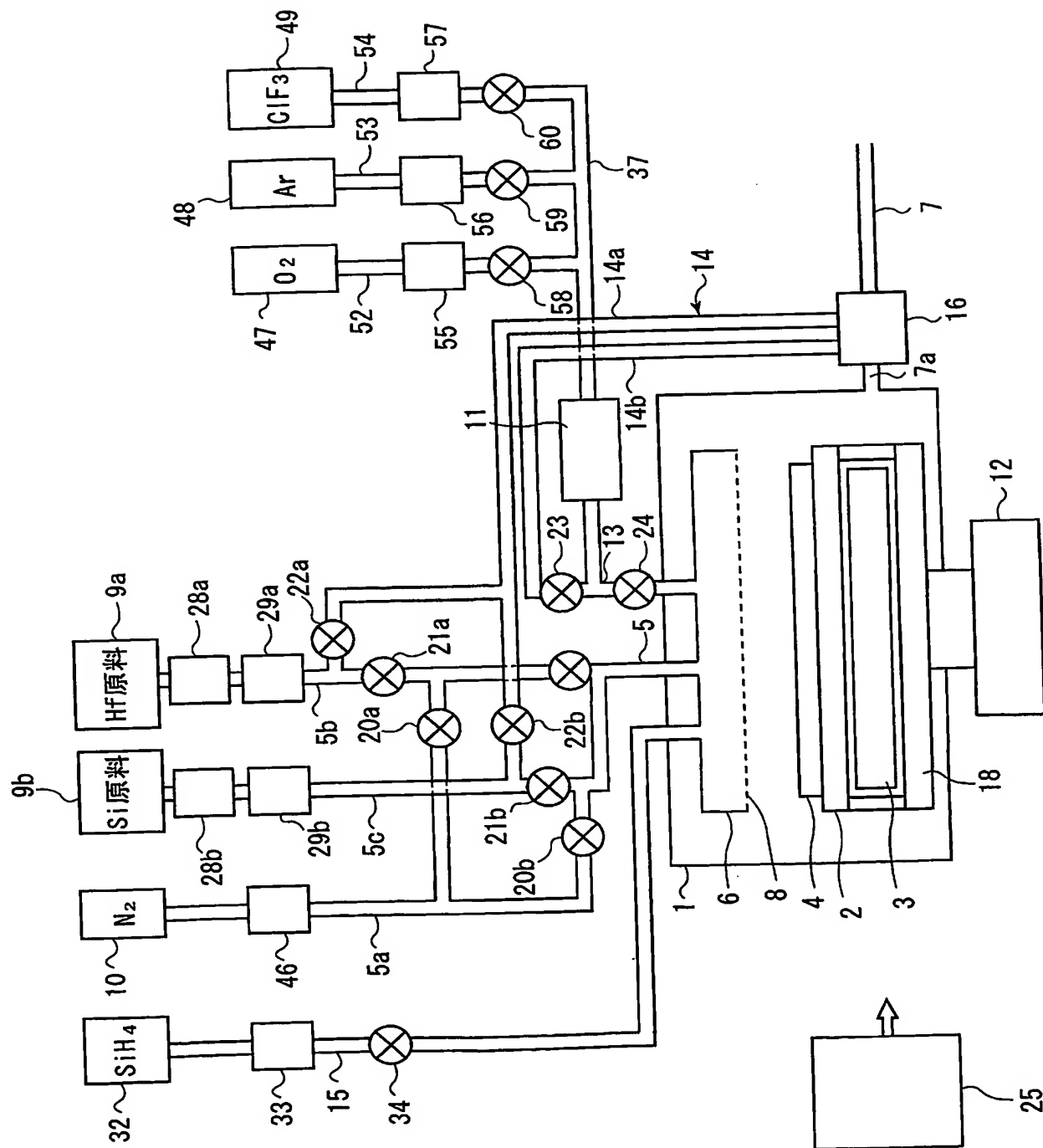


【図 6】

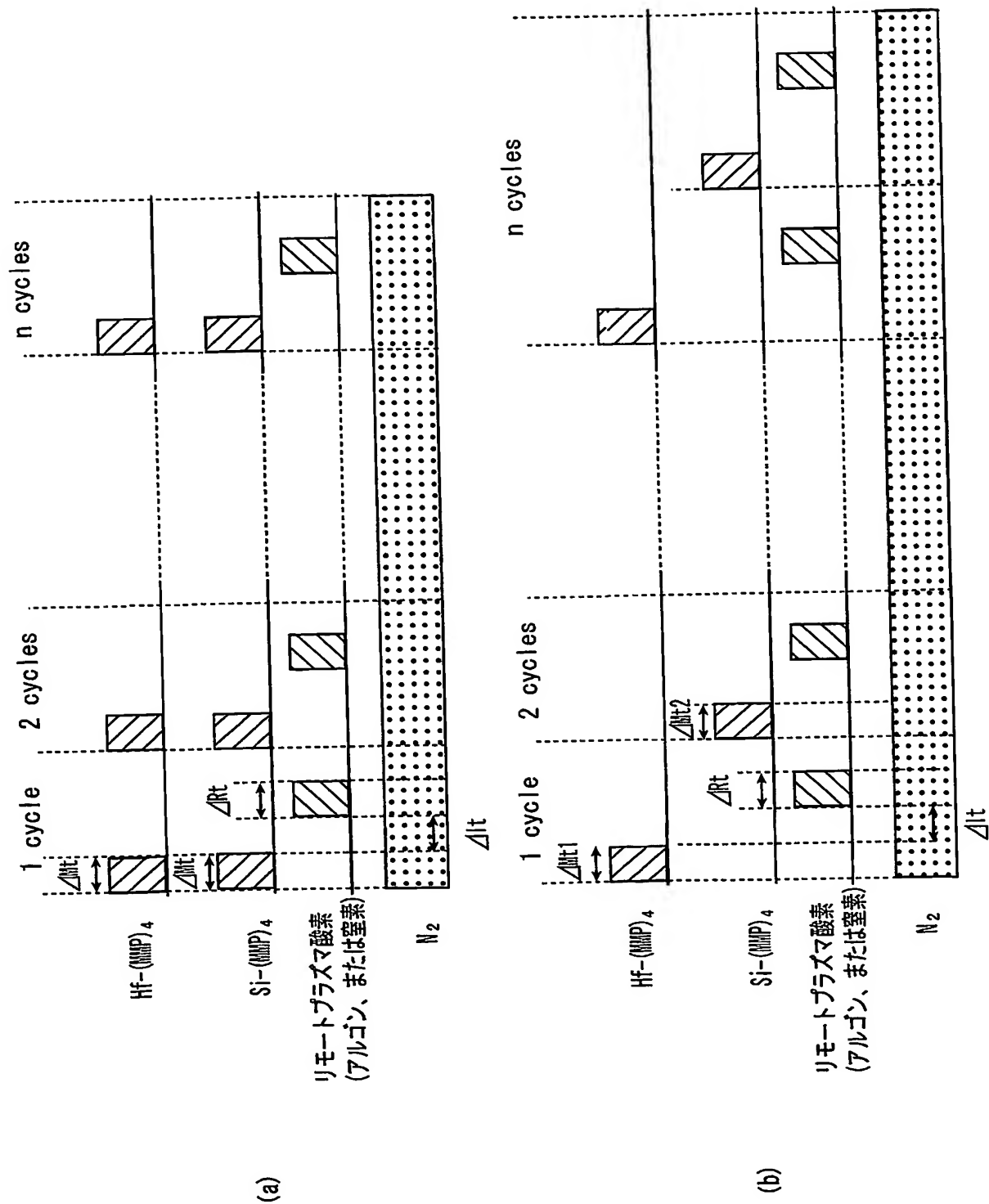


MOCVD成膜と改質のプロセスのシーケンス例

【図 7】



【図8】



MOCVD成膜と改質のプロセスによるシリケート製膜のシーケンス例



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】処理室内の温度を低く抑えつつ、セルフクリーニングができる半導体装置の製造方法を提供することにある。また、処理室内に付着したH i g h - k 膜を効果的に除去することができる半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】プリコート工程と、成膜工程と、クリーニング工程とを有する。リモートプラズマで活性化されたF\*又はCl\*は、H i g h - k 膜31を通過し、SiO<sub>2</sub>又はSiからなるプリコート膜30と反応し、バラバラに剥がれるため、その上部にあるH i g h - k 膜をも一緒に取り除くことができる。

## 【選択図】

図4

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-106161
受付番号	50400547066
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 4月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 3月31日
-------	-------------

特願 2004-106161

出願人履歴情報

識別番号

[000001122]

1. 変更年月日

2001年 1月11日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中野区東中野三丁目14番20号

氏 名

株式会社日立国際電気

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003983

International filing date: 08 March 2005 (08.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-106161  
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse